

# Ti、Zr 复合微合金化对合金的抗晶粒细化衰退性能影响

余爱武<sup>1</sup>, 杨成刚<sup>1</sup>, 何鹏<sup>1,2</sup>, 陈和<sup>1</sup>, 黄忠宝<sup>1</sup>

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

(2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 采用铸锭冶金法制备了 Ti, Zr 单独及复合微合金化的铝合金, 采用 OM、SEM、EDS 及 XRD 等手段, 研究并对比了 Ti, Zr 单独及复合添加时对合金晶粒的细化作用及在不同保温时间下对合金抗晶粒细化衰退性能的影响。结果表明, Ti, Zr 复合添加时的晶粒细化效果比等量的 Zr 或 Ti 更加优异, 且对合金晶粒细化衰退的抑制作用更加显著, 当 Al-0.15Zr-0.15Ti 合金熔体的保温时间长达 110 min 时, 合金仍保持着良好的晶粒细化作用。

**关键词:** 微合金化; 晶粒细化; 保温时间; 抗细化衰退性能

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1798-06

通过使用孕育剂来有效细化铝合金晶粒, 是目前改善铝合金组织并提高其性能的最便捷有效的途径之一。一种孕育剂性能的好坏, 一方面取决于其对合金晶粒的细化效果, 同时其抗晶粒细化衰退性能(即细化的长效性)的优劣也是衡量孕育剂性能的重要指标, 它直接决定了细化后的合金组织及性能。孕育剂抗晶粒细化衰退性能越好, 意味着熔体在较长的保温时间下, 异质形核质点也不易发生溶解、聚集和沉淀而丧失其对晶粒的细化作用, 即在熔体中仍存在大量有效的异质形核核心, 对合金保持良好的细化效果<sup>[1-5]</sup>。Ti、Zr 元素是铝合金铸造过程中较为常用的孕育剂, 结合国内外的研究现状及前期的研究表明, Ti、Zr 复合添加比单独添加所得的合金具有更细小的晶粒及更优异的力学性能<sup>[6-8]</sup>。但目前关于 Ti、Zr 复合添加时的抗晶粒细化衰退性能如何尚未见到报道。故本研究通过向工业纯铝中单独及复合添加微量的 Ti、Zr 孕育剂, 在对二者单独及复合添加后的细化效果进行比较的同时, 并对不同保温时间下所得的合金进行宏观及微观组织观察, 对合金中第二相的成分、物相及尺寸分布进行观察与分析, 从而得出 Ti、Zr 复合孕育剂对合金抗晶粒细化衰退性能的影响, 以便丰富和完善 Ti、Zr 在细化铝合金晶粒及改善性能方面的优异作用。

## 1 实验

所用的材料为: 工业纯铝(纯度 $\geq 99.99\%$ )、Al-10Ti 及 Al-10Zr 中间合金。试验时先取 500 g 的纯铝置于预热后的粘土坩埚中, 在 5 kW 的 S62-5-10 型坩埚电阻炉中熔化, 熔炼温度为 730 °C, 并通氩气保护, 待纯铝完全融化后, 用金属钟罩将已用铝箔包裹且预热的六氯乙烷压入熔体中, 并不断搅拌以充分发挥精炼剂的除气作用。然后将炉温升至 760 °C, 加入中间合金, 待其熔化且充分反应后再次精炼处理, 随后将炉温降至 730 °C, 每组成分下的合金分别保温 2, 20, 50, 80, 110 min, 最后浇入已预热至 250 °C 且尺寸为  $\Phi 40$  mm $\times$  70 mm 的石墨铸型中。实验得到 4 种合金, 其 Ti, Zr 含量见表 1。

所得铸锭从中部截取作为宏观组织观察面, 并在 MR5000 型光学显微镜下观察相关试样的微观组织, 用截线法测量晶粒的平均尺寸; 利用配备 INCA-250-X-

表 1 合金的 Ti, Zr 含量  
Table 1 Content of Ti and Zr in alloys ( $\omega/\%$ )

Sample No.	Ti	Zr
1#	0	0
2#	0	0.3
3#	0.3	0
4#	0.15	0.15

收稿日期: 2015-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(51165038, 51201087); 省教育厅科技计划项目(GJJ13496, GJJ12453); 航空科学基金(2011ZE56005); 南昌航空大学研究生创新基金项目(YC2013005)

作者简介: 余爱武, 男, 1988 年生, 硕士生, 南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063, E-mail: calebyu1988@163.com

MAX-50 型能谱(EDS)的 NovaNano-450 型场发射扫描电镜(SEM)观察和分析第二相的成分、大小和形貌;并采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对试样组织进行物相分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti、Zr 单独及复合添加时对合金宏观组织的影响

图 1 为不同 Ti, Zr 含量下的合金宏观组织形貌。可见, 不添加孕育剂的工业纯铝组织十分粗大, 呈典型的铸锭三晶区, 即表层细晶区、中部柱状晶区和心部等轴晶区。当 0.3%Zr 或 0.3%Ti 单独添加时, 都能对合金产生良好的晶粒细化效果, 使等轴晶区域显著扩大, 柱状晶区域明显减小, 合金的晶粒尺寸明显细化。但与 Al-0.3Zr 合金相比, Al-0.3Ti 合金中柱状晶数量更少, 且晶粒尺寸也更加细小, 故含量相同时, Ti 对晶粒的细化效果明显优于 Zr。而复合添加 0.15%Zr 和 0.15%Ti 时的合金组织完全转变成了细小的等轴晶, 故晶粒细化效果最好。

### 2.2 Ti、Zr 单独及复合添加时对合金抗晶粒细化衰退性能的影响

图 2~图 4 分别为 Al-0.3Zr、Al-0.3Ti 及 Al-0.15Ti-

0.15Zr 3 种合金在不同保温时间下的宏观组织形貌。从图中可以看出, 当保温时间为 20 min 时, 3 种成分合金的宏观组织形貌与图 1 中保温 2 min 相比并未发生明显变化。而对于单独添加 0.3%Zr 的合金来说, 在保温时间超过 20 min 时, 其组织已发生明显的粗化, 在保温时间仅为 50 min 时, 其组织中等轴晶的宏观尺寸已超过了 3 mm, 且随着保温时间的延长, 合金组织中的柱状晶区域不断扩大, 心部等轴晶区域减小且晶粒的宏观尺寸变得模糊不清; 而当保温时间进一步延长到 110 min 时, 合金的宏观组织几乎全部被粗大的柱状晶所占据, 只在其心部存在极少量的等轴晶。

单独添加 0.3%Ti 时, 尽管当保温时间延长到 50 min, 合金晶粒的粗化现象也并不明显, 只是在铸件的边缘出现了一定量细小的柱状晶; 随着保温时间的延长, 其细化衰退现象才逐渐加剧, 当保温时间高达 110 min 时, 合金组织大部分已被粗大的柱状晶所占据, 只在铸件的心部区域存在少量的等轴晶。但对比发现, 0.3%Ti 单独添加时的抗晶粒细化衰退性能明显优于 0.3%Zr。

从图 4 可以清楚的看到, Al-0.15Ti-0.15Zr 合金对晶粒细化衰退的抑制作用较 Al-0.3Zr 和 Al-0.3Ti 合金得到显著的提高。在保温时间为 20~80 min 时, Al-0.15Ti-0.15Zr 合金的宏观组织都与保温 2 min 时相

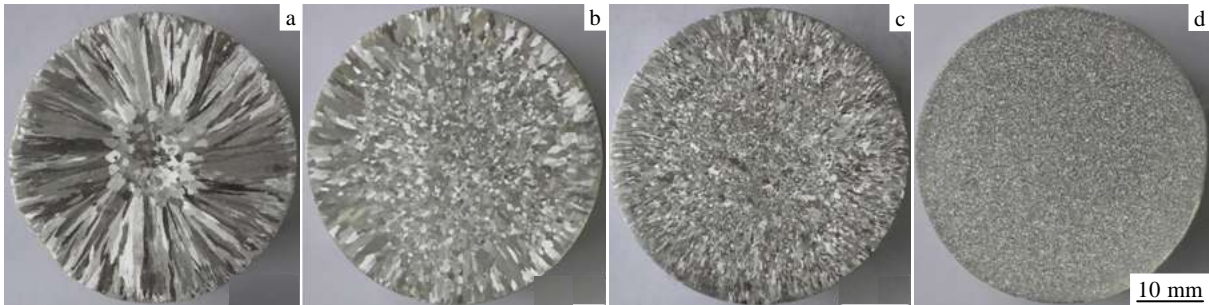


图 1 不同 Ti, Zr 含量下的合金保温 2 min 后的宏观组织形貌

Fig.1 Macrostructures of the alloys with different contents of Ti, Zr after hoding for 2 min: (a) pure Al, (b) Al-0.3Zr, (c) Al-0.3Ti, and (d) Al-0.15Ti-0.15Zr



图 2 Al-0.3Zr 合金在不同的保温时间下的宏观组织形貌

Fig.2 Macrostructures of Al-0.3Zr alloys with different hoding time: (a) 20 min, (b) 50 min, (c) 80 min, and (d) 110 min

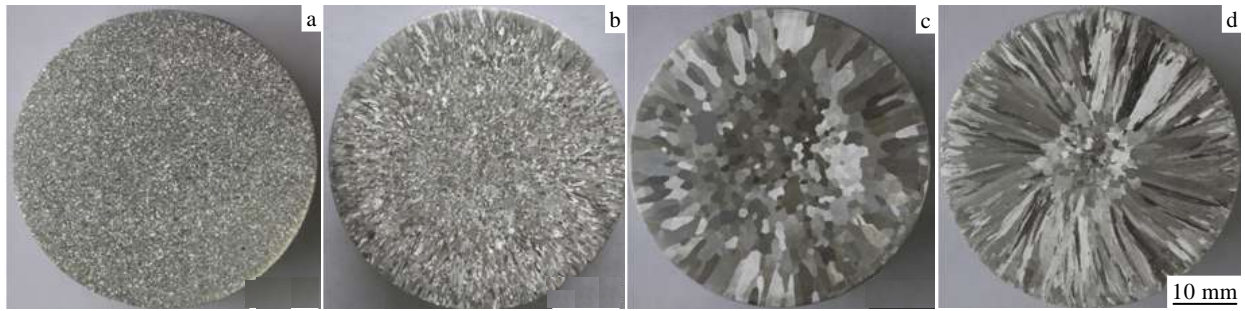


图 3 Al-0.3Ti 合金在不同的保温时间下的宏观组织形貌

Fig.3 Macrostructures of Al-0.3Ti alloys with different hoding time: (a) 20 min, (b) 50 min, (c) 80 min, and (d) 110 min

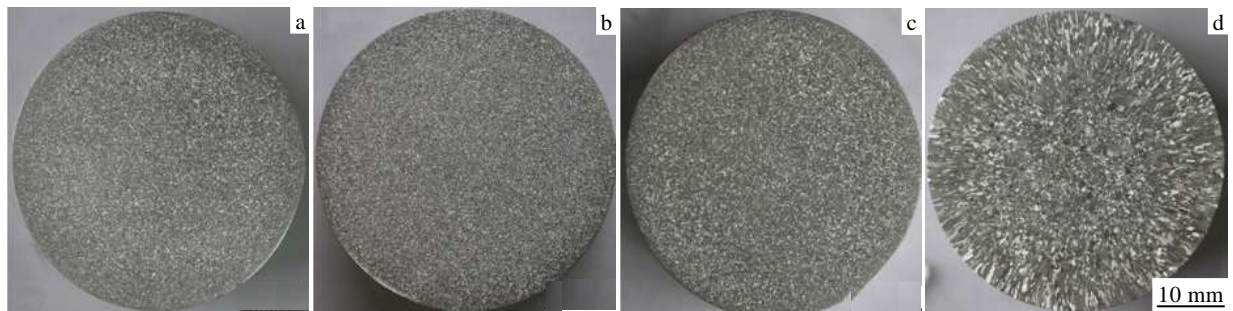


图 4 Al-0.15Zr-0.15Ti 合金在不同的保温时间下的宏观组织形貌

Fig.4 Macrostructures of Al-0.15Zr-0.15Ti alloys with different hoding time: (a) 20 min, (b) 50 min, (c) 80 min, and (d) 110 min

似，完全保持着细小的等轴晶组织。而当保温时间延长到 110 min 时，尽管 Ti, Zr 的复合细化效果出现了衰退，但合金的宏观组织仍保持着大量的等轴晶，只在铸锭的边缘出现了少量细小的柱状晶组织。

### 2.3 Al-0.15Ti-0.15Zr 合金在不同保温时间下的微观组织

图 5 显示了 Al-0.15Ti-0.15Zr 合金在不同保温时间下中部区域的微观组织形貌。由图可知，随着保温时间的延长，Al-0.15Ti-0.15Zr 合金的晶粒尺寸发生了长大，但长大的趋势较为缓慢。图中 4 种不同保温时间下的 Al-0.15Ti-0.15Zr 合金平均晶粒尺寸依次为 79、

104、169 和 240  $\mu\text{m}$ ，同时随着保温时间的延长，晶粒尺寸分布的均匀性逐渐降低，且在晶粒内部和晶界处出现颗粒状的析出物。

由宏观组织发现，0.3%Zr 单独添加时的抗晶粒细化衰退性能很差，合金晶粒仅在保温 50 min 时就发生了明显粗化。通过扫描电镜、能谱及 X 射线衍射观察发现(如图 6 所示)，保温 50 min 的合金组织中出现了大量粗大的  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子，且这些粒子多以块状和条状的形式呈团聚状分布在基体中。分析认为，0.3%Zr 单独添加时，虽然该含量超过了 Zr 在基体中的最大固溶度 0.11%，但由于在 730  $^\circ\text{C}$  下保温时，合金处于熔体状态

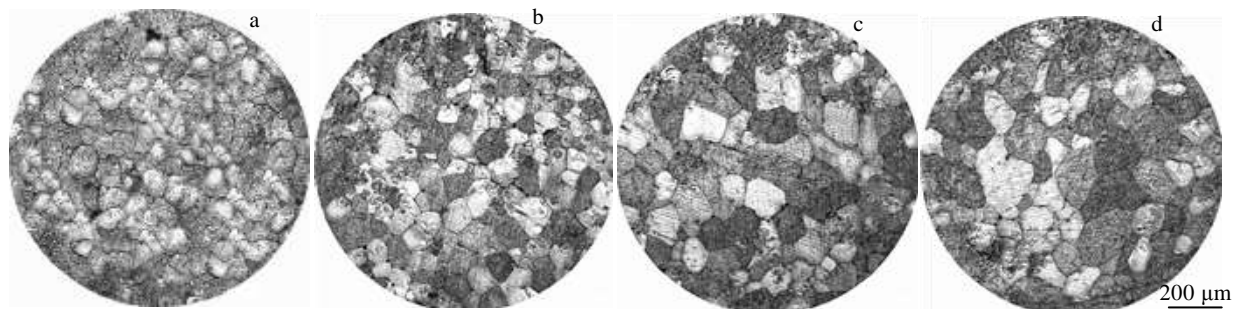


图 5 Al-0.15Zr-0.15Ti 合金在不同保温时间下的微观组织

Fig.5 Microstructures of Al-0.15Zr-0.15Ti alloys with different hoding time: (a) 20 min, (b) 50 min, (c) 80 min, and (d) 110 min

而凝固过程尚未进行,故所添加的 Zr 元素不会发生固溶,几乎全部以细小的  $Al_3Zr$  粒子的形式析出。若保温时间较短( $\leq 20$  min),细小的  $Al_3Zr$  粒子不会发生粗化,这些细小的且与基体共格性良好的  $Al_3Zr$  仍可以充当基体的有效形核质点以促进晶粒的细化,故保温时间为 20 min 时,合金仍保持着保温 2 min 时的组织。但当保温时间超过 20 min 时,部分  $Al_3Zr$  粒子会发生粗化,且  $Al_3Zr$  粒子与熔体的润湿性差,随着时间的延长会发生团聚现象,这些粗化且团聚后的  $Al_3Zr$  粒子将失去与基体的共格作用,故丧失了作为基体形核质点的能力。同时,随着保温时间的继续延长,  $Al_3Zr$  粒子发生粗化和团聚的趋势增加,且数量也增多,对合金的细化效果会进一步降低。故当保温时间达到 110 min 时,所添加的 0.3%Zr 已完全丧失了细化能力,合金的组织几乎全部由粗大的柱状晶组织构成。

单独添加 0.3%Ti 的合金,虽然其抗晶粒细化衰退性能相对于等量的 Zr 元素来说有所改善,但其细化衰退现象也十分明显,图 7 是观察到的 Al-0.3Ti 合金在保温 80 min 时的粒子粗化及偏聚现象。结合能谱及 X

射线衍射可以推断,图中粗大的块状且呈团聚状分布的粒子是  $Al_3Ti$ 。由于 Ti 元素与熔体的润湿性较好,当 0.3%Ti 单独添加时, Ti 元素会均匀分布在熔体中,在较短的保温时间里,这时 Ti 元素会以细小而弥散的  $Al_3Ti$  粒子形式析出,这些  $Al_3Ti$  粒子比  $Al_3Zr$  具有更强的高温稳定性能,且与基体具有更加良好的共格性,更加有效的充当了基体形核核心,故在短时间保温时对合金的细化效果几乎没有发生变化,细化效果较等量的 Zr 更加优异。而当保温延续到较长时间 $\geq 80$  min 时,不但会导致部分弥散分布在熔体中的  $Al_3Ti$  粒子发生粗化,而且  $Al_3Ti$  粒子与熔体之间的润湿性也会显著降低,从而引起了  $Al_3Ti$  粒子发生团聚,这些都导致  $Al_3Ti$  粒子失去充当基体形核核心的能力。同时  $Al_3Ti$  粒子发生粗化和团聚的数量和趋势会随着保温时间的延长而加剧。当保温时间达到 110 min 时,虽然与等量的 Zr 相比,其组织中保留的等轴晶区域较大,但粗大的柱状晶组织仍然占据了大部分区域,故在保温 110 min 后,0.3%Ti 也基本丧失了对晶粒的细化作用。

前期关于 Ti, Zr 复合细化铝合金组织的研究表明<sup>[7]</sup>,

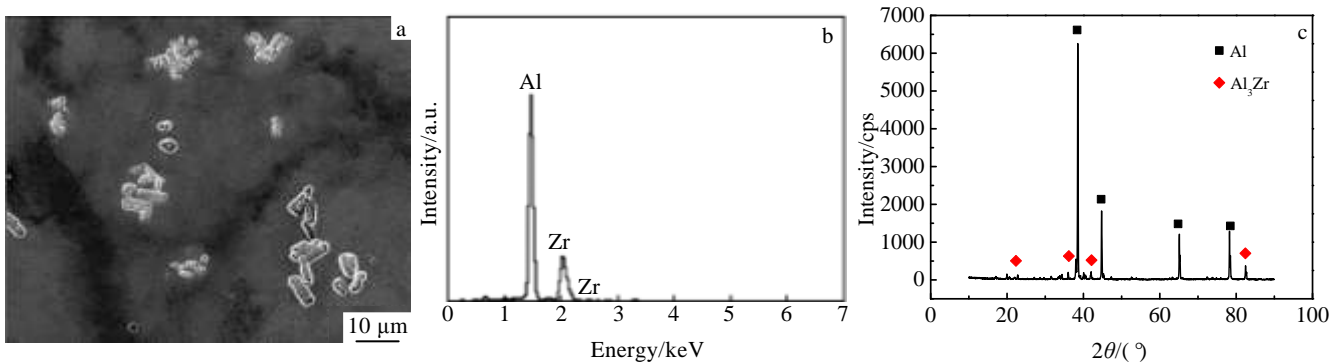


图 6 Al-0.3Zr 合金保温 50 min 时发生  $Al_3Zr$  粗化和团聚的形貌、EDS 能谱及 XRD 图谱

Fig.6 Morphology (a), EDS spectra (b) and XRD pattern (c) of the coarsening and precipitating  $Al_3Zr$  particles in Al-0.3Zr alloy with holding for 50 min

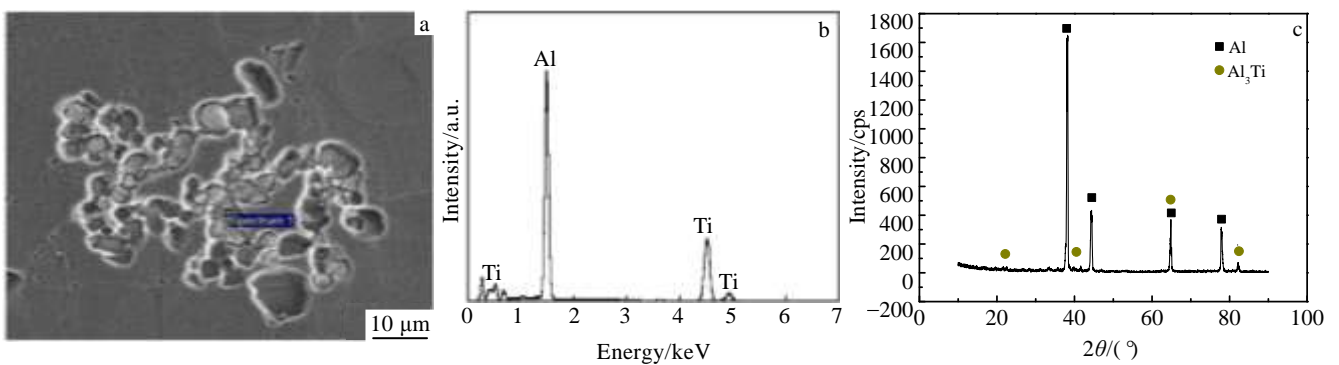


图 7 Al-0.3Ti 合金保温 80min 时发生  $Al_3Ti$  粗化和团聚的形貌、EDS 能谱及 XRD 图谱

Fig.7 Morphology (a), EDS spectra (b) and XRD pattern (c) of the coarsening and precipitating  $Al_3Ti$  particles in Al-0.3Ti alloy with holding for 50 min

当铝合金熔体中同时存在微量的 Ti、Zr 元素时，对合金的细化效果比等量的 Ti 或 Zr 单独添加更加优异，这是因为在合金凝固过程中不但形成大量的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  异质形核核心，同时还形成了尺寸更小、弥散度更大且与  $\alpha(\text{Al})$  共格关系更好的  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子，更加强烈的细化了合金组织，故本研究中 0.15%Ti 和 0.15%Zr 复合添加对合金的细化效果明显优于 0.3%Zr 及 0.3%Ti。

同时，Al-0.15Zr-0.15Ti 合金的抗晶粒细化衰退性能较 Al-0.3Zr 及 Al-0.3Ti 合金得到了显著的提高。对 110 min 保温后的合金进行 SEM 观察及能谱分析发现，在合金的组织中存在一定量粗细不均、且同时含有 Al、Ti、Zr 3 种元素构成的析出物(如图 8a, 8b 所示)；而 XRD 分析得到(如图 8c 所示)，该合金中存在的相为  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  和  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ ，故推断上述的析出物可能为  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子或  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子聚集在一起形成的团聚物，它们共同导致了合金细化效果的降低。分析认为，当复合添加 0.15%Ti 和 0.15%Zr 时，会在熔体中同时形成大量细小的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  及  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子，

在保温时间不超过 80 min 时，这些粒子可同时充当基体的有效形核质点，共同显著促进晶粒的细化。而当熔体在 730 °C 下保温长达 110 min 时，之前析出的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子将发生了粗化，且这些粒子将随着与熔体之间润湿性的降低而发生团聚，同时由于  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子比  $\text{Al}_3\text{Zr}$  具有更强的高温稳定性，故  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子的粗化程度较  $\text{Al}_3\text{Zr}$  小，从而形成了图 8a 中粗细不均的粒子团聚形态；同时，由于  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子的高温稳定性比  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  颗粒低，且尺寸更加细小<sup>[9-14]</sup>，故在保温 110 min 且结晶尚未发生时，这些  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子会发生溶解，而  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子在溶解的过程中会重新释放出 Ti 原子和 Zr 原子，这些 Ti、Zr 原子又会与熔体重新结合形成  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  及  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子，但此时形成的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 、 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子相比较熔体中一开始析出的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 、 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子来说，由于经历的保温时间较短 ( $\leq 80$  min)，其尺寸未发生长大而保持了其良好的晶粒细化作用，故可充当基体的形核质点，使合金晶粒得到细化。因此，尽管 Al-0.15Zr-0.15Ti 合金的保温时间长达 110 min，但仍具有良好的抗晶粒细化衰退性能。

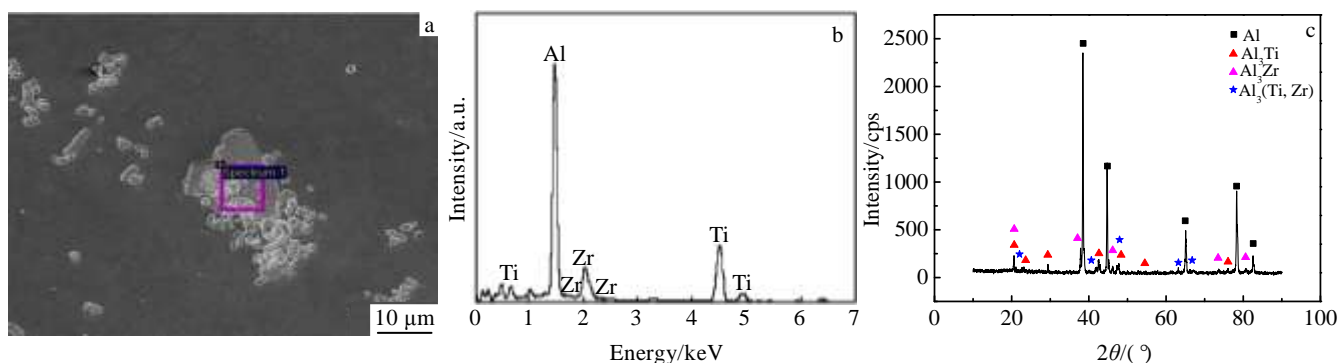


图 8 Al-0.15Zr-0.15Ti 合金保温 110 min 时发生  $\text{Al}_3\text{Zr}$  和  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粗化和团聚的形貌、EDS 能谱及 XRD 图谱

Fig.8 Morphology (a), EDS spectrum (b) and XRD pattern (c) of the coarsening and precipitating  $\text{Al}_3\text{Zr}$  and  $\text{Al}_3\text{Ti}$  particles in Al-0.15Zr-0.15Ti alloy with holding for 110 min

### 3 结 论

1) Ti、Zr 复合添加比二者等量单独添加时具有更加良好的晶粒细化效果，尤其是合金的抗晶粒细化衰退性能得到了显著的提高。在保温时间长达 110 min 时，单独添加 Ti 或 Zr 的合金几乎完全失去了对晶粒的细化作用，但 Ti、Zr 复合添加时的合金仍保持着良好的晶粒细化效果。

2) Ti 和 Zr 复合添加时的合金，随着熔体保温时间的延长，原本充当异质形核质点的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子会发生粗化和团聚，从而失去与基体的共格匹配关系而逐渐丧失充当形核质点的作用；同时，在较长的保

温时间下，原本充当形核质点的  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子会发生溶解而重新释放出 Ti 原子和 Zr 原子，这些 Ti、Zr 原子又会与熔体重新结合形成细小的且与基体具有良好共格关系的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  和  $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$  粒子，仍对合金具有良好的细化作用。

#### 参考文献 References

- [1] Fazeli F, Poole W J, Sinclair C W. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(9): 1909
- [2] Singh V, Prasad K S, Gokhale A A. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(8): 2861
- [3] Filator Y A, Yelagin V I, Zakharov V V. *Materials Science and*

- Engineering*[J], 2000, 280(1) : 97
- [4] Jones M J, Humphreys F J. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(8): 2149
- [5] Toropova L S, Kamardinkin A N. *Physics of Metals and Metallography*[J], 1990, 70(6): 106
- [6] Yu Aiwu(余爱武), Yang Chenggang(杨成刚), Wang Shanlin(王善林) et al. *Applied Mechanics and Materials*(应用力学和材料)[J], 2014, 508(16): 16
- [7] Atamanenko T V, Eskin D G, Sluiter M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(9): 57
- [8] Ji Yanjiao(季艳娇), Fan Xinmin(樊新民), Yan Wei(严伟) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2008, 33(4): 39
- [9] Davydov V G, Rostova T D. *Materials Science and Engineering*[J], 2000, 280(1): 30
- [10] Parker B A, Zhou Z F, Nolle P. *Journal of Materials Science* [J], 1995, 30(2): 452
- [11] Jones M J, Humphreys F J. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(8): 2149
- [12] Kendig K L, Miracle D B. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(16): 4165
- [13] Yoshida H, Baba Y. *Transactions of the Japan Institute of Metals*[J], 1982, 23(10): 620
- [14] Arnbery L, Backerud L, Klang H. *Metals Technology*[J], 1992, 9(1): 1

## Effect of Ti, Zr Composite Microalloying on Anti-fading Performance of Grain Refinement

Yu Aiwu<sup>1</sup>, Yang Chenggang<sup>1</sup>, He Peng<sup>1,2</sup>, Chen He<sup>1</sup>, Huang Zhongbao<sup>1</sup>

(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The Al alloys with Ti micro-alloying, Zr micro-alloying and their combined micro-alloying were prepared by an ingot metallurgy method. The effect of Ti, Zr and combined addition on the grain refinement and anti-fading performance of grain refinement was investigated by metallographic microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum (EDS), X-ray diffraction (XRD) and other means. The results show that Ti and Zr composite addition receives more excellent grain refining effect and more significant anti-fading performance of grain refinement than their separate addition. When the holding time is up to 110 min, the Al-0.15Zr-0.15Ti alloy keeps a good grain refinement effect.

**Key words:** micro-alloying; grain refinement; holding time; anti-fading performance of grain refinement

---

Corresponding author: Yang Chenggang, Ph. D., Associate Professor, National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863023, E-mail: chgyang1977@163.com